

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-202694

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.CI. B29C 45/16
// B29L 9:00

(21)Application number : 09-009403 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

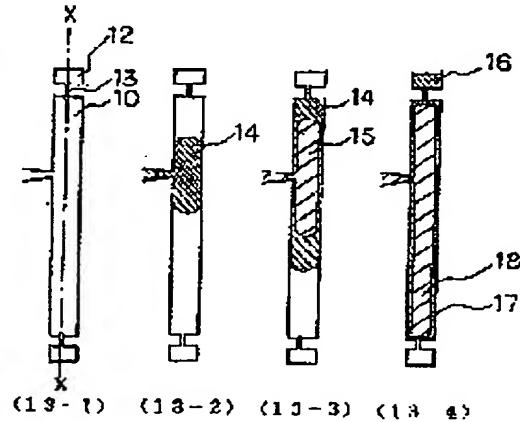
(22)Date of filing : 22.01.1997 (72)Inventor : KATAOKA HIROSHI

(54) METHOD FOR MOLDING COMPOSITE MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize the manufacture of a uniform surface layer and a uniform core by providing a first synthetic resin flowing in a mold cavity and a precursor thereof for satisfying one of specified conditions like the viscosity, the softening temperature and others for a second synthetic resin flowing in the cavity.

SOLUTION: A precursor 14 of a first synthetic resin flowing into a mold cavity 10 is injected, and simultaneously a second synthetic resin 15 is injected. A part of the precursor 14 of the first synthetic resin is filled in the mold cavity 10 while discharging the same from the mold cavity 10 into an outer peripheral mold cavity 12 through a fine hole 13. At that time, the setting in which the precursor 14 of the first resin can be passed through the fine hole 13 while the second synthetic resin 15 cannot be passed through the fine hole is provided. In other words, one of the conditions that the viscosity should be 1/2 or less, that the viscosity is small and the softening temperature is lower by 10° C or more and that the melt flow index is ten times or more is satisfied by the precursor 14 of the first synthetic resin for the second synthetic resin 15.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-202694

(43)公開日 平成10年(1998)8月4日

(51)Int.Cl.[®]
B 2 9 C 45/16
// B 2 9 L 9:00

識別記号

F I
B 2 9 C 45/16

審査請求 未請求 請求項の数8 O.L (全24頁)

(21)出願番号 特願平9-9403

(22)出願日 平成9年(1997)1月22日

(71)出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72)発明者 片岡 紘
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】複合型物を成形する方法

(57)【要約】

【課題】 均一な表層と内核を有する複合型物を成形する合成樹脂の成形法を提供する。

【解決手段】 型キャビティに第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体を射出し、次いで又は同時に第2の合成樹脂を射出して、第1の合成樹脂からなる表層と第2の合成樹脂からなる内核を有する複合型物を成形する方法において、型キャビティを流動する第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体が、型キャビティを流動する第2の合成樹脂に対して、(1)粘度が1/2以下である、(2)粘度が小さく、且つ軟化温度が10℃以上低い、(3)軟化温度が低く、且つメルトフローレートが10倍以上である、の条件の少なくとも一つを満たす複合型物の成形法。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 型キャビティに第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体を射出し、次いで又は同時に第2の合成樹脂を射出して第1の合成樹脂の表層と第2の合成樹脂の内核を有する複合型物を成形する方法において、型キャビティを流動する第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体が、型キャビティを流動する第2の合成樹脂に対して、

- ① 粘度が1／2以下である、
 - ② 粘度が小さく、且つ軟化温度が10℃以上低い、
 - ③ 軟化温度が低く、且つメルトフローレートが10倍以上である、
- の条件の少なくとも一つを満たすことを特徴とする複合型物を成形する方法。

【請求項2】 型キャビティを流動する第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体が、型キャビティを流動する第2の合成樹脂に対して、

- ① 粘度が1／3以下である、
 - ② 粘度が小さく、且つ軟化温度が15℃以上低い、
 - ③ 軟化温度が低く、且つメルトフローレートが15倍以上である、
- の条件の少なくとも一つを満たすことを特徴とする請求項1の複合型物を成形する方法。

【請求項3】 型キャビティを流動する第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体が、

- ① 第2の合成樹脂よりも低い分子量を有する熱可塑性合成樹脂、
 - ② 23℃でガス状である揮発性可塑剤を含有する熱可塑性合成樹脂、
 - ③ 热硬化性樹脂の前駆体、
 - ④ 热可塑性樹脂の前駆体、
- の少なくとも一つから選択される請求項1又は2の複合型物を成形する方法。

【請求項4】 23℃でガス状である揮発性可塑剤が炭酸ガスである請求項3の複合型物を成形する方法。

【請求項5】 型キャビティの外周に外周型キャビティがあり、型キャビティと外周型キャビティは細孔で連結されており、型キャビティを流動中の第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体の少なくとも一部は射出圧力で該細孔を通過できるが、型キャビティを流動中の第2の合成樹脂は射出圧力で該細孔を通過できない大きさであり、該型キャビティへ第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体を射出し、次いで又は同時に第2の合成樹脂を射出し、第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体の一部を型キャビティから外周型キャビティへ排出しつつ成形することを特徴とする請求項1、2、3又は4の複合型物を成形する方法。

【請求項6】 あらかじめガス体で加圧状態にされた型キャビティへ合成樹脂を射出する請求項1、2、3、4又は5の複合型物を成形する方法。

【請求項7】 断熱層被覆金型を使用する請求項1、2、3、4、5又は6記載の複合型物を成形する方法。

【請求項8】 第2の合成樹脂がリサイクル樹脂からなる請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の複合型物を成形する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は合成樹脂の複合型物の射出成形方法に関する。更に詳しくは表層と内核の2種の合成樹脂からなり、内核表面に均一に表層が被覆された合成樹脂の複合型物の射出成形方法に関する。

【0002】

【従来の技術】射出成形法で、表層と内核の2種の合成樹脂からなる複合型物を一度の成形で成形することは、これまでいわゆるサンドイッチ射出成形として多くの試みが行われてきた。すなわち、型キャビティに合成樹脂を注入する射出成形に於て、第1の合成樹脂を型キャビティに注入し次いで第2の合成樹脂を注入して、表層が第1の合成樹脂からなり、内核が第2の合成樹脂からなるサンドイッチ構造型物を成形する方法については米国特許第2996764号明細書等に記載されている。しかし、従来のサンドイッチ構造型物の成形法では、ごく限られた形状の成形品の場合にのみ、表層が均一に内核を覆う成形品を得ることが可能であった。すなわち、ゲートから流動端部までの距離が等しい成形品、例えば、中央に樹脂を注入するゲートを持つ場合の円盤状物、あるいは円錐状物等の成形では可能であったが、複雑な成形品形状になると、部分的に表層樹脂だけになったり、内核樹脂が表層を破って表面に露出したりしていた。これを解決する方法もこれまで多く提案されており、例えば第1の合成樹脂と第2の合成樹脂をゲート部で分割して同時射出することを組み合わせる射出成形方法が特開平6-285912号公報等に示されているが成形装置が複雑になる等の欠点を有する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、合成樹脂成形品のリサイクルが強く要求されている。すなわち、使用済みの合成樹脂成形品を粉碎し、それを再び射出成形に利用することが求められている。しかしリサイクル樹脂には各種異物が混入し、リサイクル成形品の外観が劣ることが一般に指摘されている。この解決法として、成形品内核をリサイクル樹脂、表層を新しい樹脂（バージン樹脂）の複合成形品として使用することは非常に好ましい方法である。この場合、表層は均一な薄肉であることが好ましく、この要求を満たす成形法が要求されている。

【0004】更に近年、合成樹脂の射出成形品に塗装等の後加工を省略する要求が強くなってきた。すなわち、製造コストの低下、塗装時の溶剤蒸発等による環境破壊の低減等のため塗装を無くしたいという希望は極めて強い。射出成形された成形品に塗装を行う目的は、成形品

50

表面の見苦しいウエルドラインを消すこと、型表面再現性の不良を解消すること、成形品表面を硬くして傷つき難くすること等である。特に成形品表面を硬くして傷つき難くするには成形品表面を硬い樹脂で被覆する必要があり、複合型物とする必要がある。この場合も成形品表面を均一な厚みで、且つ、薄肉の硬い合成樹脂で被覆された複合型物を、一度の成形で射出成形する改良された方法が要求されている。

【0005】

【課題を解決するための手段】これらの要求に答える射出成形法についての詳細な検討を行い本発明に至った。すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1) 型キャビティに第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体を射出し、次いで又は同時に第2の合成樹脂を射出して第1の合成樹脂の表層と第2の合成樹脂の内核を有する複合型物を成形する方法において、型キャビティを流動する第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体が、型キャビティを流動する第2の合成樹脂に対して、

① 粘度が $1/2$ 以下である、
② 粘度が小さく、且つ軟化温度が 10°C 以上低い、
③ 軟化温度が低く、且つメルトフローレートが10倍以上である、
の条件の少なくとも一つを満たすことを特徴とする複合型物を成形する方法。

(2) 型キャビティを流動する第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体が、型キャビティを流動する第2の合成樹脂に対して、

① 粘度が $1/3$ 以下である、
② 粘度が小さく、且つ軟化温度が 15°C 以上低い、
③ 軟化温度が低く、且つメルトフローレートが15倍以上である、
の条件の少なくとも一つを満たすことを特徴とする上記(1)の複合型物を成形する方法。

(3) 型キャビティを流動する第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体が、

① 第2の合成樹脂よりも低い分子量を有する熱可塑性合成樹脂、
② 23°C でガス状である揮発性可塑剤を含有する熱可塑性合成樹脂、
③ 熟硬化性樹脂の前駆体、
④ 熟可塑性樹脂の前駆体、
の少なくとも一つから選択される上記(1)又は(2)の複合型物の成形法。

(4) 23°C でガス状である揮発性可塑剤が炭酸ガスである上記(3)の複合型物を成形する方法。

(5) 型キャビティの外周に外周型キャビティがあり、型キャビティと外周型キャビティは細孔で連結されており、型キャビティを流動中の第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体の少なくとも一部は射出

圧力で該細孔を通過できるが、型キャビティを流動中の第2の合成樹脂は射出圧力で該細孔を通過できない大きさであり、該型キャビティへ第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体を射出し、次いで又は同時に第2の合成樹脂を射出し、第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体の一部を型キャビティから外周型キャビティへ排出しつつ成形することを特徴とする上記(1)、(2)、(3)又は(4)の複合型物を成形する方法。

10 (6) あらかじめガス体で加圧状態にされた型キャビティへ合成樹脂を射出する上記(1)、(2)、(3)、(4)、又は(5)の複合型物を成形する方法。

(7) 断熱層被覆金型を使用する上記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)又は(6)の複合型物を成形する方法。

(8) 第2の合成樹脂がリサイクル樹脂からなる上記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)又は(7)の複合型物を成形する方法。

20 【0006】以下に本発明について詳しく説明する。本発明に述べる合成樹脂の粘度は、型キャビティを流動中の合成樹脂の粘度である。合成樹脂の粘度は一般に剪断速度により異なる。本発明における粘度は型キャビティを流動中の粘度であり、剪断速度が不確かな場合が多いため、一般の射出成形温度で型キャビティ流動時に近い剪断速度である 1000 ($1/\text{秒}$)で測定した粘度値を用いることとする。具体的にはキャビログラフ(東洋精機製作所製)等を用いて直接的あるいは間接的に測定できる。

30 【0007】本発明に述べる軟化温度とは、非結晶性樹脂ではガラス転移温度、硬質結晶性樹脂では熱変形温度(ASTM D648荷重 18.6 kg/cm^2)、軟質結晶性樹脂では熱変形温度(ASTM D648荷重 4.6 kg/cm^2)でそれぞれ示す温度とする。非結晶性樹脂とはポリスチレン、ポリカーボネート等であり、硬質結晶性樹脂とは、例えばポリオキシメチレン、ナイロン6、ナイロン66等であり、軟質結晶性樹脂とは、例えば各種ポリエチレン、ポリプロピレン等である。非結晶性樹脂のガラス転移温度はピカット軟化温度(ASTM D1525)にほぼ等しい。

40 【0008】本発明に述べるメルトフローインデックスは、JIS K7210に準じた方法で測定した値($\text{g}/10\text{分}$)である。すなわちJIS K7210に記載の装置を用い、測定温度を射出成形される樹脂温度に設定し、試験荷重を 5 kg f とし、操作A法(手動切取り法)で測定した値を用いる。測定する合成樹脂に揮発性可塑剤が含まれる場合には、揮発性可塑剤が含有された合成樹脂をそのまま装置に挿入する。

50 【0009】型キャビティに第1の合成樹脂、次いで第2の合成樹脂を射出して型キャビティを満たす成形法で

は、型キャビティを流動する第1の合成樹脂の粘度と第2の合成樹脂の粘度の比により両樹脂の充填され方が大きく異なることを発見し本発明に至った。すなわち、第1の合成樹脂が全表面を被覆した成形品を成形する場合、型キャビティを流動する第2の合成樹脂の粘度が型キャビティを流動する第1の合成樹脂の粘度に比較して著しく大きいと、成形品の内核を構成する第2の合成樹脂の割合を大きくすることができます。

【0010】このことを図1で説明する。図1は射出成形された長方形の平板1の平面に平行の断面を上から見たもので、ゲート2は角部にある。型キャビティを流動する第1の合成樹脂と第2の合成樹脂の粘度がほぼ等しい場合、図1の(1-2)に示す様な第1の合成樹脂からなる表層5と第2の合成樹脂からなる内核6からなる複合型物が成形される。これが一般的のサンドイッチ射出成形である。第1の合成樹脂の粘度に比較して第2の合成樹脂の粘度が著しく小さい場合、内核を形成する第2の合成樹脂4は極めて少量となる(1-1)。この(1-1)の場合が、第1の合成樹脂として一般的の合成樹脂を用い、第2の合成樹脂として低分子量重合体を用いる、特公平7-96243等に記載のオリゴマーアシスト射出成形である。逆に第1の合成樹脂の粘度に比較して第2の合成樹脂の粘度が著しく大きい場合、内核を形成する第2の合成樹脂8は極めて多くなる(1-3)。

【0011】本発明は(1-3)に示す、内核の割合が大きい複合型物を成形する方法であり、型キャビティを流動する第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体が、型キャビティを流動する第2の合成樹脂に対して、① 粘度が1/2以下、好ましくは1/3以下、更に好ましくは1/3以下、1/10000以上である、② 粘度が小さく、且つ軟化温度が10℃以上、好ましくは15℃以上、更に好ましくは15℃～50℃低い、③ 軟化温度が低く、且つメルトフローレートが10倍以上、好ましくは15倍以上、更に好ましくは15倍以上、100倍以下である、の条件の一つ以上を満たす、第1の合成樹脂からなる表層と第2の合成樹脂からなる内核を有する複合型物の成形法である。②に示す、粘度が小さく、且つ軟化温度が10℃以上、好ましくは15℃以上、更に好ましくは15℃～50℃低い場合が本発明で特に良好に使用できる。

【0012】本発明に使用される合成樹脂は、次の合成樹脂である。第2の合成樹脂は一般的の射出成形に使用できる熱可塑性樹脂であり、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、ゴム強化ポリスチレン、ABS樹脂等のスチレン系樹脂、ポリアミド、ポリエチル、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、塩化ビニール樹脂等である。これらの合成樹脂には1～60重量%の樹脂強化物を含有させることができる。樹脂強化物とは各種ゴム、ガラス繊維、カーボン繊維等の各種繊維、タル

ク、炭酸カルシウム、カオリン等の無機粉末等である。特に本発明に良好に使用できるのは上記の各種樹脂のリサイクル樹脂であり、家電機器の部品、事務機器の部品、車両部品、日用雑貨等のリサイクル樹脂である。これらのリサイクル樹脂には塗料片などの異物が含有されているものも良好に使用できる。

【0013】第1の合成樹脂は成形品の表面を薄肉に被覆して成形品表面品質等を向上させる合成樹脂であり、外観や表面硬度等の性能を発現できる合成樹脂が好ましい。第1の合成樹脂は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも使用できる。型キャビティを流動する第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体は、①第2の合成樹脂よりも低い分子量を有する熱可塑性合成樹脂、②23℃でガス状である揮発性可塑剤を含有する熱可塑性合成樹脂、③熱硬化性樹脂の前駆体、④熱可塑性樹脂の前駆体、の少なくとも一つから選択されることが好ましい。

【0014】23℃でガス状である揮発性可塑剤は炭酸ガスであることが特に好ましい。炭酸ガスは合成樹脂に良く溶解して良好な可塑剤になって合成樹脂の流動性を向上させると同時に軟化温度を低下させる効果が大きく、更に成形後に合成樹脂から取り除き易く、本発明に特に良好に使用できる。すなわち成形後に成形品を放置すれば炭酸ガスは表層より放出され、表層の軟化温度は上昇する。次に炭酸ガスの各合成樹脂への溶解量、炭酸ガス溶解による合成樹脂のガラス転移温度（以後Tgと略称する。）の低下等について図を用いて説明する。

【0015】図2～図11は各種文献に記載の報告を示したものである。すなわち、図2と図3は、成形加工、96 p. 279 (1989) より、図4、図5、図6、図7と図10は、J. Appl. Polym. Sci., Vol. 30 p. 4019 (1985) より、図8と図11はJ. Polym. Sci., Vol. 30 p. 2633 (1985) より、図9はJ. Membrane Sci., Vol. 5 p. 63 (1979) からそれぞれ引用した図である。図中の炭酸ガスの各樹脂への溶解量を示すC (cm³ CO₂ (S T P) / cm³ polymer) は、樹脂に溶解した炭酸ガスの35℃、2.0気圧における容量である。

【0016】図2と図3は、それぞれポリスチレン(P S)への炭酸ガスと窒素ガスの溶解量を示した図であり、炭酸ガスは窒素ガスの約10倍の溶解量があり、可塑化効果が大きい。図4と図5は炭酸ガスのポリスチレンへの溶解量を示し、図6は炭酸ガス溶解によるTgの低下量を示す。ポリスチレンは炭酸ガスを溶解させることにより容易にTg低下が達成できる。

【0017】図7と図8は、それぞれポリメチルメタクリレート(PMMA)とポリフッ化ビニリデン(PVF₂)ポリマー・アロイへの炭酸ガスの溶解量を示した図と、該ポリマー・アロイへの炭酸ガス溶解によるTgの低

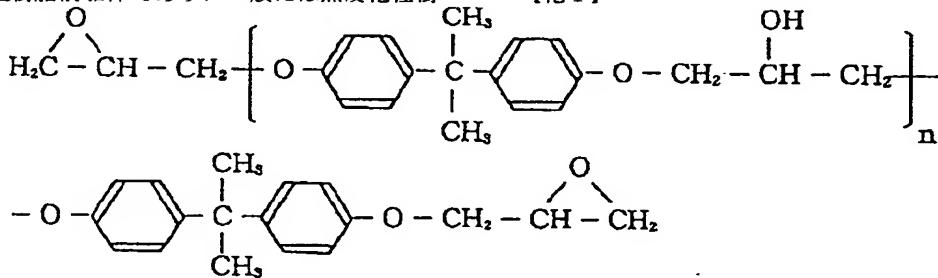
下量を示した図であり、炭酸ガス溶解により T_g 低下を行うことができる。図9と図10は、それぞれポリカーボネート(PC)への炭酸ガス溶解量とポリスルホンへの炭酸ガス溶解量を示した図である。

【0018】図11は各合成樹脂の炭酸ガス溶解による T_g 低下量をまとめて示した図である。炭酸ガス溶解量による T_g の低下量はポリカーボネートを除けばほぼ同一である。ポリカーボネートは炭酸ガス溶解による T_g の低下が特に大きい。これらの図に示す様に炭酸ガスを可塑剤に用いることにより軟化温度を低下させ、メルトフローインデックスを増大させて、各合成樹脂を本発明の第1の合成樹脂とすることは良好にできる。

【0019】炭酸ガスを溶解した合成樹脂を、あらかじめガス体で加圧状態にされた金型キャビティに射出する成形では、合成樹脂の T_g が低下し、流動性が増大し、一般に成形品の金型表面再現性が良くなる。本発明においても金型表面再現性に優れた成形品が得られる。第1の合成樹脂として炭酸ガスを溶解した合成樹脂を用い、第2の合成樹脂として炭酸ガスを溶解しない同種の合成樹脂を用いる本発明法で成形した成形品では、成形品表層のみに炭酸ガスが含まれ、成形後の成形品からの炭酸ガスの放出の時間も短くなり、金型表面再現性に優れた成形品を得る優れた方法である。

【0020】特に良好に使用できるのは、第1の合成樹脂として、非結晶性熱可塑性合成樹脂に炭酸ガスを溶解した樹脂を使用し、第2の合成樹脂として炭酸ガスを溶解していない非結晶性熱可塑性合成樹脂を使用した場合であり、この場合、炭酸ガス溶解による T_g の低下が10°C以上、好みくは15°C以上、最も好みくは20~50°Cである。

【0021】第1の合成樹脂として熱硬化性樹脂も使用できる。第1の合成樹脂に使用される熱硬化性樹脂について次に詳しく説明する。射出される熱硬化性樹脂は硬化前の熱硬化性樹脂前駆体であり、一般には熱硬化性樹



【0026】(式中、nは0~20の範囲を示す。)
更にビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA及びエピクロルヒドリンから合成される代表的なエポキ

脂とその硬化剤の配合物である。本発明では硬化前の低分子量体の熱硬化性樹脂配合物を熱硬化性樹脂の前駆体と云う。

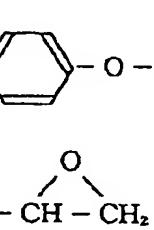
【0022】本発明で第1の合成樹脂の熱硬化性樹脂として良好に使用されるエポキシ樹脂は、1分子当たり平均二個以上のエポキシ基結合を有するものである。これらの化合物は飽和又は不飽和の脂肪族、芳香族又は異節環状化合物であり、それらはハロゲン、ヒドロキシ、エーテル等の置換基を有していてもよい。特に良好なエポキシ化合物としては(1)ポリフェノールのグリシジルエーテル、(2)ポリフェニルエーテルのグリシジルエーテル、(3)芳香族グリシジル化合物、(4)多核芳香族のグリシジルエーテル及び(5)グリシジルエーテルグリシジルベンゼンが挙げられる。

【0023】ポリフェノールのグリシジルエーテルは、アルカリの存在下にエピクロルヒドリンとポリフェノールとの反応で得られる。良好に使用できるポリフェノールとしては、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1',2,2'-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α , α' , α'' , α''' -ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリエチルベンゼン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン及び1,1,5,5-テトラキス(ヒドロキシフェニル)ペンタン等である。その他ヒドロキシフェノールとホルマリンの反応で得られるノボラックとエピクロルヒドリンの反応で得られるノボラックのグリシジルエーテル等がある。

【0024】ポリフェニルエーテルのグリシジルエーテルの例として好みいものはジヒドロキシジフェニルエーテルのグリシジルエーテルがある。ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから合成されるエポキシ樹脂プレポリマーは次の構造式を有する。

【0025】

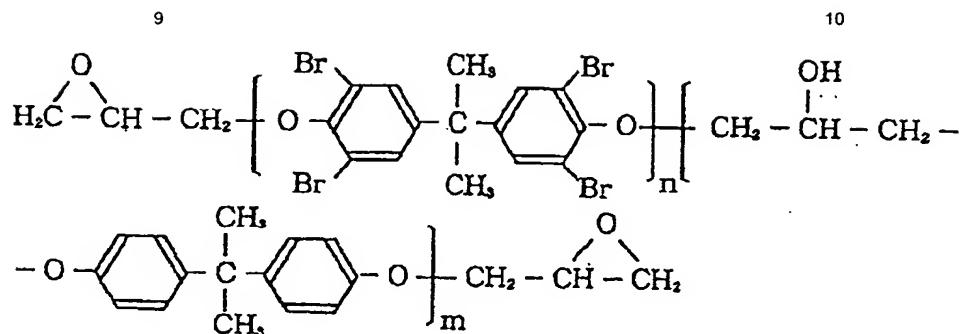
【化1】



シ樹脂は次の構造式を有する。

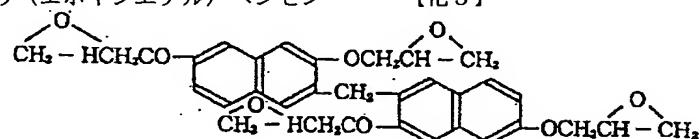
【0027】

【化2】



【0028】(式中、nは1~20、mは1~20の範囲を示す。)

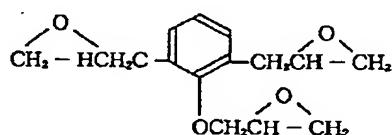
上式においてmに対してnの数を相対的に大きくすると難燃性が増加する。芳香族グリシジル化合物の良好な例としては1, 3, 5-トリ(エポキシエチル)ベンゼン



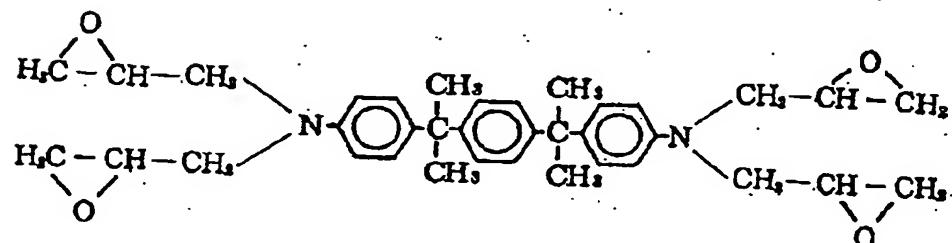
【0030】グリシジルエーテルーグリシジルベンゼンとしては下記の構造のものが良好である。

【0031】

【化4】



【0034】



【0035】

【0029】
【化3】
【0032】本発明で特に良好に使用できる、ガラス転移温度が高いエポキシ樹脂硬化物となる代表的なエポキシ樹脂を次に示す。

【0033】

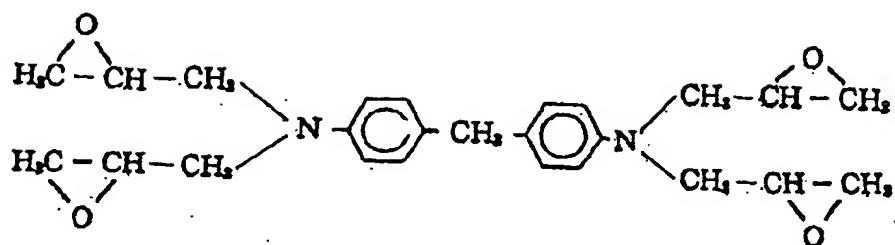
【化5】

【化6】

【化7】

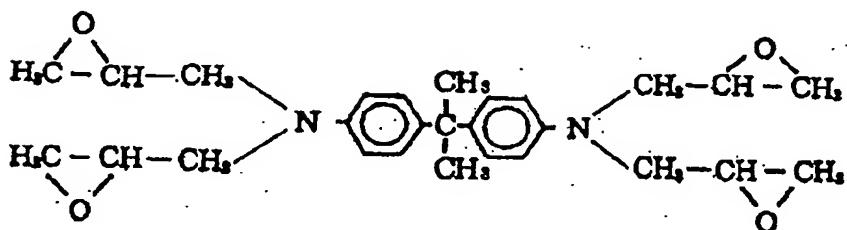
11

12



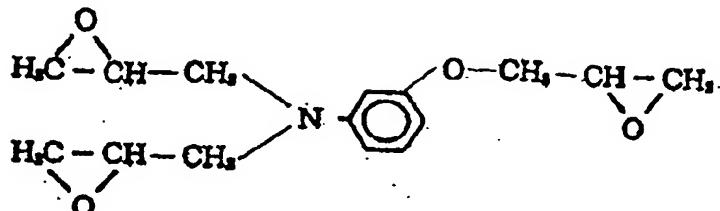
【0036】

10 【化8】



【0037】

20 【化9】



30

【0038】ここに述べるエポキシ樹脂には硬化剤が添加されて硬化される。硬化剤はエポキシ樹脂と反応して3次元網目構造を形成する。硬化剤は作用機構から顕在型と潜在型に、反応機構から重付加型と触媒型に分けられ、それぞれに多数の種類があり、本発明のエポキシ樹脂硬化物が必要とする耐熱性と破断伸度を考慮して適宜選択して使用する。硬化剤には多数の種類があり、顕在型で重付加型のものの例をあげると、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペタミン、ジエチルアミノプロビルアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、N-アミノエチルビペラジン、3, 3-ビス(3-アミノプロビル)-2, 4, 8, 10-テトラオキスピロ(5, 5)ウンデカンアダクト、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシリ)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシリ)メタン、m-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル

酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ドデシル無水コハク酸、無水クロレンディック酸、無水ビロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメート)、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリメルカブタン、ポリサルファイド等である。

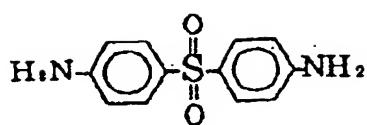
【0039】顕在型で触媒型のものの例をあげると、40 2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾル、BF3モノエチルアミン錯体等である。本発明で特に良好に使用できる、耐熱性エポキシ樹脂硬化物をもたらす硬化剤の例を次に化学式で示す。

【0040】

【化10】

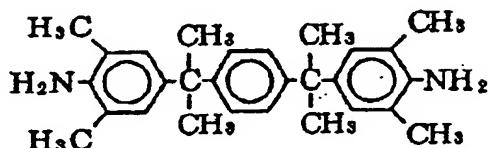
50

13



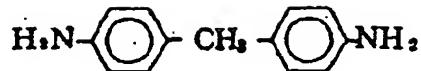
【0041】

【化11】



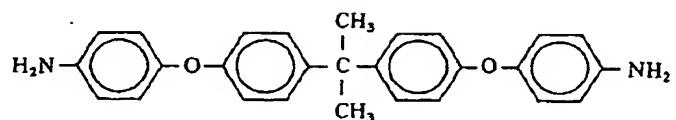
【0042】

【化12】



【0043】

【化13】



【0044】更に、上記化12に示す硬化剤のベンゼン環をシクロヘキサン環にしたジアミノジシクロヘキシリメタン等も良好に使用できる。本発明では化学式6、7、8、9、10に示すエポキシ樹脂と、化学式10、11、12、13に示す硬化剤の組み合わせたエポキシ樹脂硬化物はガラス転移温度が高く、本発明に良好に使用できる。

【0045】次に潜在性硬化剤について説明する。エポキシ樹脂は硬化剤と混合すると可使時間に制限があるため、使用の直前に硬化剤と混合する、いわゆる二液性配

合品として用いるのが通例である。潜在性硬化剤とは、エポキシ樹脂と硬化剤の混合物において、一定温度条件下で特性が変わることなく長時間貯蔵可能で、例えば所定の温度に加热した場合等に速やかに硬化させる機能をもつような硬化剤のことである。潜在性硬化剤を反応の開始を抑えている掛金の外し方で分類すると、表1のとおりであり、掛金は熱、光、湿気または圧力の作用で外れ、硬化反応が開始される。

【0046】

【表1】

30

40

50

掛金を外す手段	硬化開始機構	代表的化合物または手段
熱	イオン反応	ルイス酸錯体
	溶 解	ジシアンジアミド、イミダゾール化合物、有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル、メラミンおよび誘導体、ポリアミン塩
	分 解	アミンイミド化合物
	溶 出	モレキュラーシーブ封入
	隔壁破壊	マイクロカプセル化
光	分 解	芳香族ジアゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリアリルセレンium塩
湿気	分 解	ケチミン化合物
	溶 出	モレキュラーシーブ封入
圧 力	隔壁破壊	マイクロカプセル化

【0047】本発明で良好に使用できるのは、熱で掛金を外す手段とする潜在性硬化剤である。特に好ましいのはマイクロカプセル化された硬化剤が、一定温度以上になるとマイクロカプセルの隔壁が破壊されて硬化反応が始る隔壁破壊型の潜在性硬化剤である。隔壁破壊型の潜在性硬化剤については、旭化成工業（株）発行の「コーティング時報」のNo. 183 P. 1~12 (1989)、No. 184 P. 9~17 (1989)、No. 187 P. 1~8 (1990) 等に詳しく述べられている。旭化成工業（株）製の潜在性硬化剤「ノバキュア（商標）」とエボキシ樹脂を配合した一液性配合品は、常温下では言うに及ばず、40~50℃の環境下でも良好な貯蔵安定性を示し、しかも70~80℃の比較的低い温度で硬化する特長を有している。普通の一液性配合物の通常の硬化方法としては80℃以上で数時間以上加

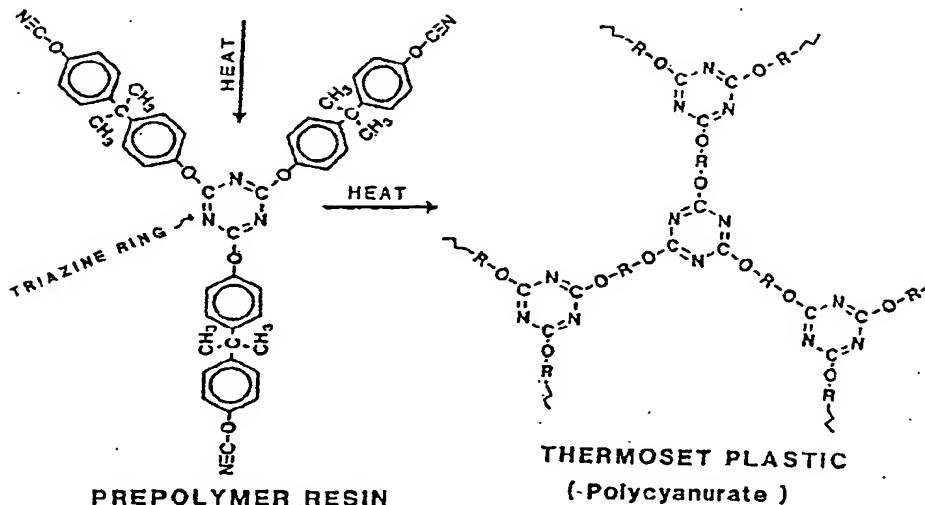
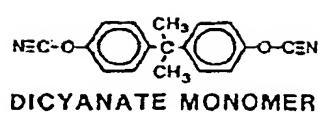
熱する方法がとられており、求める硬化物特性を得るためにには、更に100℃以上の温度で数時間、後硬化させる手法も多くとられている。しかしながら、ノバキュアを用いた一液性配合品にわずかな熱量を与えて硬化反応を起爆すると、その後はノバキュア独特の硬化メカニズムにより常温放置しておくだけでも硬化反応が進行するという特性ももっている。

【0048】本発明では、第1の合成樹脂の熱硬化性樹脂としてポリシアヌレートも良好に使用できる。良好に使用されるポリシアヌレートは、ガラス転移温度と破断伸度が共に高い芳香族系ポリシアヌレートであり、好ましくは下記化14に示す様な構造を有する、トリアジン環を有する芳香族系のポリシアヌレートである。

【0049】

【化14】

17



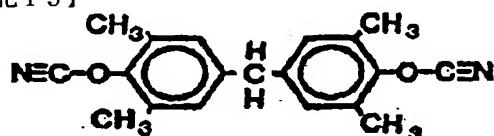
18

20

【0050】ポリシアヌレートは上記化14に示すように、ジシアネートモノマーから、プレポリマーを経て形成される。化14に示すジシアネートモノマー以外の本発明に良好に使用できるジシアネートモノマーを化15～19に示す。これらのポリシアヌレートはガラス転移温度と破断伸度が比較的大きく本発明に良好に使用できる。

【0051】

【化15】



【0052】

【化16】



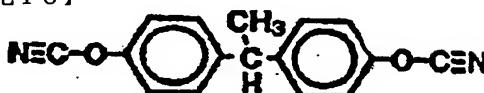
【0053】

【化17】



【0054】

【化18】



【0055】

【化19】



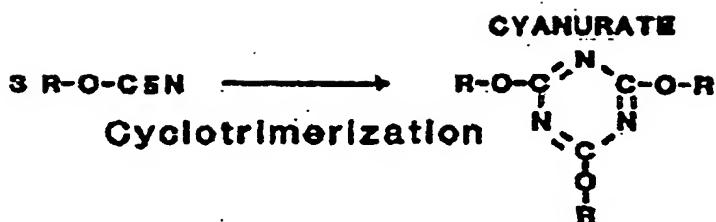
【0056】更に本発明では、エポキシ樹脂前駆体とジシアネートモノマーを混合して反応硬化させた熱硬化性樹脂も良好に使用できる。エポキシ樹脂前駆体とジシアネートモノマーを混合して反応硬化させると、次式に示す3反応が並行して起こり、この様な混合物も良好に使用できる。

【0057】

【化20】

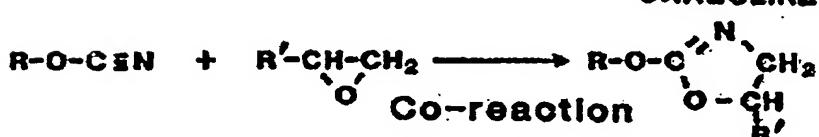
40

50



【0058】

【化2.1】



【0059】

【化2.2】



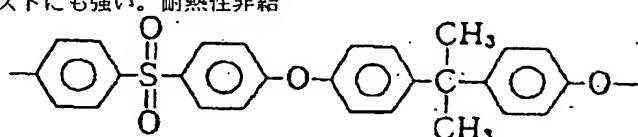
【0060】本発明では、第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体としは、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂のポリマーアロイも良好に使用できる。ポリマーアロイを形成する熱可塑性樹脂として、ガラス転移温度が150℃以上、好ましくは180℃以上、更に好ましくは200℃以上であり、破断伸度が10%以上、好ましくは15%以上であり、主鎖に芳香環を有する直鎖型高分子量重合体である非結晶性耐熱性合成樹脂が特に好ましい。ここに述べる破断伸度はASTM-D638に準じて測定し、測定時の引張速度は5mm／分である。破断伸度が大きく、耐熱性に優れた非結晶性樹脂は耐衝撃性に優れ、冷熱サイクルテストにも強い。耐熱性非結

晶性樹脂は、好ましくはブレンドする架橋反応前の熱硬化性樹脂と良好に相溶できる樹脂であり、更に好ましくは分子分散できる樹脂である。特に良好に使用できる樹脂としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド等である。ポリエーテルスルホン等はエボキシ樹脂等と共に良好に相溶できる。

【0061】良好に使用できるポリスルホンの代表的なものは、下記構造を有する耐熱性、耐衝撃性に優れた芳香族ポリスルホンである。

【0062】

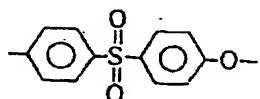
【化2.3】



【0063】良好に使用できるポリエーテルスルホンの代表的なものは、下記構造を有する耐熱性、耐衝撃性に優れた芳香族ポリエーテルスルホンである。

【0064】

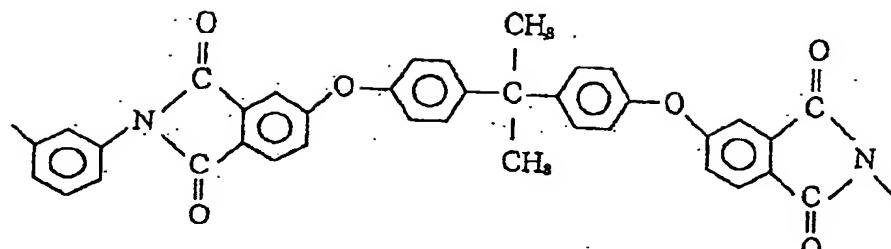
【化2.4】



【0065】良好に使用できるポリエーテルイミドの代表的なものは下記構造を有する耐熱性、耐衝撃性に優れた芳香族ポリエーテルイミドである。

【0066】

【化2.5】



【0067】ここに述べるポリマーアロイとは、ポリマーブレンドとは同じ意味であるが、広い意味のポリマーブレンドより各成分の相互作用が強くなったものであり、耐熱性非結晶性樹脂と熱硬化性樹脂硬化物が、肉眼で判別できない程度に相互に微分散した固溶体を示す。耐熱性非結晶性樹脂と熱硬化性樹脂硬化物の好ましい配合割合は、耐熱性非結晶性樹脂／熱硬化性樹脂硬化物（重量比）で40／60～5／95であり、好ましくは35／65～10／90、更に好ましくは30／70～15／85である。ここに述べる熱硬化性樹脂硬化物の量は、前述の熱硬化性樹脂と硬化剤を加えた量である。耐熱性非結晶性樹脂が多すぎると、成形時の粘度が大きくなり、耐熱性非結晶性樹脂が少なすぎるとポリマーアロイを強靭化する効果が小さい。

【0068】上記のポリマーアロイは、2相が微分散した構造を有し、2相が海島構造に分散したポリマーアロイ、2相が海一海構造（各相が連結している構造）に分散したポリマーアロイ、その中間の程度に分散したポリマーアロイ（一部の島相が連結した構造）等がある。ここに述べる微分散とは、2相が肉眼で明らかに判別できない程度に相互に分散した状態を示す。しかし、2相の硬さが類似している場合には、分散の程度が若干大きくてその分散が確認できず、その様な場合は本発明に含まれる。海島構造であれば、島の平均粒径が好ましくは500μm程度以下、更に好ましくは200μm以下になって細かく分散したものである。特に本発明に良好に使用できるのは連結粒子構造、及び／又は一部の島相が連結した部分連結粒子構造である。ここに述べる連結粒子構造、及び／又は部分連結粒子構造とは、平均径が0.02～500μm程度、好ましくは0.1～300μm程度の粒子、あるいは変形した粒子が連結した構造、及び／又は粒子の一部が連結した構造を有するものである。粒子には変形した粒子も含まれる。この連結粒子等が他相のマトリックス中に分散している。粒子構造あるいはその粒径は、溶剤で成形品の表面の一部を溶解し、その表面を顕微鏡で観察することにより測定できる。

【0069】ポリマーアロイと一般に云われている2種以上のポリマーからなる複合体は、その分散状態によってその性質は大きく異なる。この熱硬化性樹脂硬化物／耐

熱性非結晶性樹脂系ポリマーアロイに於てもその分散状態によって得られるポリマーアロイの性質は著しく異なる。例えば、エポキシ樹脂とポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド等の系は加熱混練すると分子分散あるいはそれに準ずる程度に均一に分散し合う。エポキシ樹脂とポリエーテルイミドの均一な混合物を硬化させると、その混合物組成や硬化条件により、モルホロジーの制御ができる。このことは第41回（1992年）高分子学会年次大会予稿集、IP2a13, IP3a17等でも報告されている。すなわち特に相容性が良く、この均一混合系を硬化させるとスピノーダル分解が起こり、海島構造あるいは海島構造に相分離が起こり、その構造が制御できる。本発明のポリマーアロイの好ましい相構造は各種の方法で形成されるが特に、エポキシ樹脂と耐熱性非結晶性樹脂の相溶体のスピノーダル分解による析出現象等を利用して良好に形成される。

【0070】スピノーダル分解とは日本ゴム協会誌、第62巻、第9号、P555（1989）等に詳述されている。要するに、一相領域から二相領域への移行に伴い、系は大あわてで共存組織の二相に分離すべく相分解を開始するわけであるが、その際、濃度ゆらぎの波長が単色化してゆく。すなわち一定の波長を持つようになる。これによって、両相がともに連続した規則正しい相分離構造が形成されていく。この様式での相分離をスピノーダル分解とよんでいる。この様にして形成されるポリマーアロイは本発明に特に好ましい構造となり、2相のうちの1相が粒径0.02～500μm程度の粒子となって分散した構造、あるいは少なくともそれ等粒子の一部分が相互に連結した連結粒子構造で、それが他相のマトリックス中に分散した構造のポリマーアロイが得られる。例えば、エポキシ樹脂とポリエーテルスルホンは低温域で相互に溶けあって一相溶液となるが、この溶液に硬化剤を添加すると、硬化に伴って相分解が起こり、それがスピノーダル分解で進行してゆき、本発明にのべるポリマーアロイが形成される。エポキシ樹脂硬化物と耐熱性非結晶性樹脂がこの様な構造になったポリマーアロイは、耐熱性と耐衝撃性にすぐれ、本発明の複合型物の表層として極めてすぐれたものになる。

【0071】第1の合成樹脂として熱可塑性樹脂の前駆体も使用できる。この前駆体とは、熱可塑性樹脂のオリ

ゴマー等と、それを更に重合させて高重合体にする触媒、反応する物質等の混合物等である。本発明では特定の構造を有する金型を用いて成形することが好ましい。特に好ましくは型キャビティの外周には外周型キャビティが存在する金型を使用する方法である。外周型キャビティは、型キャビティの外側につくられ、射出された第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体の一部を受け入れられる大きさである。外周型キャビティと型キャビティは細孔で連結されており、該細孔は型キャビティを流動中の第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体は通過できるが、型キャビティを流動中の第2の合成樹脂は通過できない大きさである。細孔は好ましくは金型のパーティング面にスリット状に設けられ、パーティング面に0.01～1mm、好ましくは0.05～0.5mmの隙間が設けられる。外周キャビティは型キャビティの全周につくることもできるが、型キャビティの外周の一部の必要な部分のみにつくることもできる。

【0072】一般に、流体がニュートン流体の場合には、平行板間を流動する流動の圧力損失は次式で示される。

$$\Delta P = \beta \cdot L \cdot \eta Q / H^2$$

ΔP : 圧力損失

η : 粘度

Q : 流量

H : 平行板間距離

β : 定数

L : 流動距離

上式の様に流量Qは粘度 η に反比例し、平行板間距離Hの2乗に比例する。本発明の第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体は第2の合成樹脂に対して、(1) 粘度が1/2以下、(2) 粘度が小さく、且つ軟化温度が10℃以上低い、(3) 軟化温度が低く、且つメルトフロー率が10倍以上である、の条件の一つ以上を満たしており、従って、適度な大きさの細孔をつければ、細孔を通過できる樹脂は第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体だけとし、第2の合成樹脂を該細孔の直前、又は細孔の途中で止めることができる。この金型では流動中の第2の合成樹脂は射出圧力で細孔を通過できない型構造を有するが、第2の合成樹脂が細孔の途中まで若干入り込むこと、あるいは極めて微小量の第2の合成樹脂が外周型キャビティに入り込むことはこの金型を用いた本発明に含まれ、実質的に細孔を通過しないことを意味する。

【0073】以下に図を用いて上記の金型を説明する。図12は本発明を実施するに適した金型の構成を示し、金型を開いて型キャビティ面を上から見た図であり、図13に示すX-X断面を示す。図13は図12の金型の型キャビティへ射出する合成樹脂の充填経過を示す。図14は本発明を実施するに適した射出成形機のノズル部

の断面を示す。

【0074】図12に於いて、金型9の型キャビティ10の外周に外周型キャビティ12があり、型キャビティ10と外周型キャビティ12は細孔13で連結されている。細孔13は金型のパーティング面上に形成されている。合成樹脂は型キャビティ10へはゲート11から射出される。図13に於いて、合成樹脂は型キャビティ10へゲート11から射出される。樹脂流動端部に細孔13があり、その外側に外周型キャビティ12がある(13-1)。型キャビティ10へまず第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体14を射出する(13-2)。次いで及び／又は同時に第2の合成樹脂15を射出する(13-3)。そして第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体14の一部を型キャビティ10から細孔13を通して外周型キャビティ12へ排出しつつ型キャビティ10を満たす(13-4)。細孔13は第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体14は通過できるが、第2の合成樹脂15は通過できない大きさである。すなわち、第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体14は、第2の合成樹脂15に対して、(1) 粘度が1/2以下、好ましくは1/3以下である、(2) 粘度が小さく、且つ軟化温度が10℃以上、好ましくは15℃以上低い、(3) 軟化温度が低く、且つメルトフローインデックスが10倍以上、好ましくは15倍以上である、の条件の一つ以上を満たす。これらの条件に適合する大きさの細孔とすることが好ましい。第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体14の一部を外周型キャビティ12に排出することにより、均一な表層17と均一な内核18からなる構造体が得られる。第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体が熱硬化性樹脂の場合、型キャビティ10に射出されると同時に硬化を始め、表層が熱硬化性樹脂、内核が熱可塑性樹脂からなる複合型物が得られる。

【0075】次に、本発明を良好に実施する射出成形機のノズルを図14を用いて説明する。第1の合成樹脂として熱硬化性樹脂前駆体を使用する場合にこのノズルは特に良好に使用できる。図14に於いて、図(14-1)のA-a線で示す断面を図(14-2)に示し、図(14-2)のB-b線で示す断面を図(14-1)に示す。射出成形機のノズル19は第2の合成樹脂を射出する内側通路20と第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体を射出する外周通路からなり、外周通路は外周通路(A)21と外周通路(B)22からなる。外周通路(A)21と外周通路(B)22は同一種類の物体を流動させても良いし、異なる物体を流動させても良い。外周通路(A)に熱硬化性樹脂を、外周通路(B)に該熱硬化性樹脂の硬化剤を流動させ、ノズル先端で混合することは本発明に良好に使用できる。一つの外周通路を使用し、熱硬化性樹脂と該熱硬化性樹脂の潜

在性硬化剤の混合物を射出することも良好にできる。内側通路20は第2の合成樹脂の射出シリンダーに連結しており、外周通路はそれぞれの第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂の前駆体の射出シリンダーに連結している。

【0076】本発明ではあらかじめガス体で加圧状態にされた型キャビティへ合成樹脂を射出する成形法も良好に使用できる。特に炭酸ガス等の23℃でガス状である揮発性可塑剤を含有する熱可塑性樹脂を第1の合成樹脂として使用する場合には、ガス体で加圧状態にされた型キャビティを使用することは極めて良好に使用できる。特に炭酸ガスで加圧状態にされた型キャビティを使用することは良好に使用できる。特に揮発性可塑剤に炭酸ガスを用いた合成樹脂を使用した場合にはその効果は特に大きい。図15は型キャビティのガス体をシールする型構造の一例を示す。図15において、型キャビティ23を構成する金型24のパーティング全面にはガス体が容易に通過できる隙間25があり、ガス体用の溝26がその周囲に設けられている。型キャビティの加圧ガス体をシールするために周囲にOリング用溝27があり、Oリング28が設置されている。ガス体用溝26には通路29がつながり、窒素ガス、空気、炭酸ガス等の加圧ガス体源30と安全弁31につながっている。ガス体源30のガス体は開閉弁32の開閉で型キャビティ23に供給される。ガス体を成形直前に型キャビティ23に吹き込み、スプレー33より排出して、型キャビティ23をガス体で満たす。型キャビティ23を大気圧のガス体で満たしてシールした状態でスプレー33に射出成形機のノズルを接触させて合成樹脂を射出すると、合成樹脂の射出に応じて型キャビティのガス体の圧力は増大する。この型キャビティのガス体圧力を安全弁31で調節する。

【0077】図16は合成樹脂を可塑化して射出する2つの射出シリンダーを有する、本発明を実施する別の射出成形装置を示す。図16において、第1の合成樹脂を可塑化して射出する第1の射出シリンダー34と、第2の合成樹脂を可塑化して射出する第2の射出シリンダー35を有し、この2つの射出シリンダーは外周通路と内側通路を持つ同心円状の2つの通路を有する射出ノズル36に連結しており、内側通路は弁37で開閉される。第1の射出シリンダーには第1の合成樹脂に炭酸ガス等の可塑剤を注入する可塑剤源38に連結されている。この射出装置を用いて、炭酸ガス等を含浸した第1の合成樹脂を第1の射出シリンダーからまず射出し、次いでリサイクル樹脂等を第2の射出シリンダーから射出すること等により、本発明法を良好に実施できる。

【0078】本発明では、金型は金属からなる主金型と、型キャビティ壁面を構成する型表面を耐熱性重合体からなる断熱層で被覆した断熱層被覆金型を用いることも良好にできる。更に断熱層表面に薄肉金属層がある断熱層被覆金型を用いることが好ましい。射出される第1

の合成樹脂に熱硬化性樹脂の前駆体を使用した場合には、断熱層被覆金型を用いると型キャビティ内で熱硬化性樹脂が硬化しやすくなり、本発明法に極めて適している。次に本発明を実施するに好ましい断熱層被覆金型について詳しく説明する。

【0079】本発明の金型、あるいは断熱層被覆金型の主金型を構成する金属は、鉄又は鉄を主成分とする鋼材、アルミニウム、又はアルミニウムを主成分とする合金、亜鉛合金、ベリリウム-銅合金等の一般に合成樹脂の成形で金型材に使用されている金属を包含する。特に鋼材から成る金型が良好に使用できる。これらの金属からなる主金型の型キャビティを構成する型表面は硬質クロムやニッケル等でメッキされていることが好ましい。

【0080】断熱層被覆金型の断熱層に用いる耐熱性重合体とは、成形される合成樹脂の成形温度付近、あるいはそれ以上の軟化温度を有する重合体であり、好ましくは、ガラス転移温度が140℃以上、好ましくは160℃以上、及び／又は融点が200℃以上、更に好ましくは250℃以上の耐熱性重合体である。耐熱性重合体の熱伝導率は一般に0.0001～0.002cal/cm·sec·°Cであり、金属より大幅に小さい。又、該耐熱性重合体の破断伸度は3.5%以上が好ましく、更に好ましくは5%以上の韌性のある重合体が好ましい。破断伸度の測定法はASTM D38に準じて行い、測定時の引っ張り速度は5mm/分である。

【0081】本発明で断熱層として良好に使用できる重合体は、主鎖に芳香環を有する耐熱性重合体であり、例えば、有機溶剤に溶解する各種非結晶性耐熱重合体、各種ポリイミド等が良好に使用できる。非結晶性耐熱性重合体としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド等である。これらの非結晶性耐熱性重合体にはカーボン繊維等の充填材を配合することにより熱膨張係数を低下させて本発明の断熱層として使用することができる。ポリイミドは各種あるが、直鎖型高分子量ポリイミド、ポリアミドイミド、一部架橋型のポリイミドが良好に使用できる。一般に直鎖型高分子量ポリイミドは破断伸度が大きく強靭であり、耐久性に優れており特に良好に使用できる。

【0082】更に、本発明では選択された熱硬化性樹脂も断熱層として使用できる。すなわち、ガラス転移温度が140℃以上で、破断伸度が3.5%以上の熱硬化性樹脂硬化物が良好に使用できる。更に、熱膨張係数を小さくした熱可塑性樹脂硬化物、すなわち各種充填材を適量配合したエボキシ樹脂等が使用できる。エボキシ樹脂は一般に熱膨張係数が大きく、金属金型との熱膨張係数の差は大きい。しかし、熱膨張係数が小さいガラス、シリカ、タルク、クレー、珪酸ジルコニア、珪酸リチウム、炭酸カルシウム、アルミナ、マイカ等の粉体や粒子、ガラス繊維、ウイスカー、炭素繊維等の繊維等の適量をエボキシ樹脂に配合し、金属金型との熱膨張係数の

差を小さくした充填材配合エポキシ樹脂は本発明の断熱層として良好に使用できる。これらの充填材配合エポキシ樹脂に、更にポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ナイロン、ゴム等の強靭性を与える各種配合物を加え、熱膨張係数を下げ、且つ、強靭性を与えた配合エポキシ樹脂は良好に使用できる。

【0083】本発明に良好に使用できる主金型の金属、及び断熱層表面の最表面に被覆する金属層の金属、断熱層の耐熱性重合体、及び一般の合成樹脂の熱膨張係数を表2に示す。

【0084】

【表2】

	物 質	熱 膨 張 係 数
主 金 型 及 び 金 屬 層	鋼鉄	1. 1 × 10 ⁻⁵ /℃
	アルミニウム	2. 2 "
	アルミニウム合金	2. 4 "
	銅	1. 7 "
	黄銅	1. 9 "
	亜鉛	3. 3 "
	亜鉛合金 (Z A S)	2. 8 "
	錫	2. 0 "
	クロム	0. 8 "
断 熱 層	ニッケル	1. 3 "
	低熱膨張型ポリイミド	0. 4~3 "
	一般のポリイミド	3~6 "
	ポリベンツイミダゾール	2. 3 "
	ポリアミドイミド	3~6 "
	ポリエーテルスルホン※	4~5. 5 "
	ポリスルホン※	4~5. 6 "
合 成 樹 脂	ポリエーテルイミド※	4~5. 6 "
	ポリプロピレン樹脂	6~9 "
	ポリスチレン系樹脂	3~12 "
	ポリエステル樹脂	5~10 "
	エポキシ樹脂	6~10 "
	ナイロン樹脂	8~13 "
	ポリエチレン樹脂	8~18 "

※ これらの樹脂にはカーボン繊維を配合することにより熱膨張係数を 4×10^{-5} /℃付近まで低下できる

【0085】主金型、金属層の熱膨張係数が大きくなれば、相対的に熱膨張係数の大きい断熱層が使用できる様になる。金型材質として鋼鉄が最も多く使用されているが、最近アルミニウム合金や亜鉛合金も使用される様になってきた。本発明では熱膨張係数が近ければ近い程好ましく、主金型に鋼鉄を使用した場合には熱膨張係数が

極めて小さい低熱膨張型ポリイミド等は良好に使用できる。

【0086】表3に本発明に良好に使用できる耐熱性重合体の構造とガラス転移温度 (T_g) を示す。

【0087】

【表3】

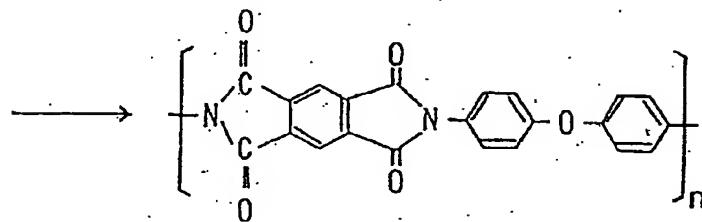
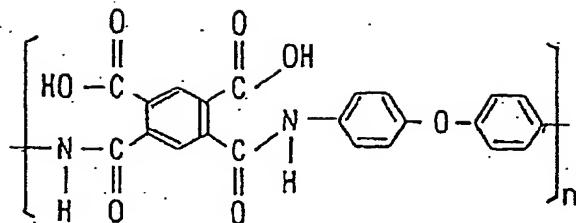
樹脂	構造	T_g [°C]
ポリエーテルスルホン (PES)		225
ポリスルホン (PSF)		190
ポリエーテルイミド (PEI)		217
ポリアミドイミド (PAI)		280
ポリイミド (PI)	 	300

【0088】射出成形は複雑な形状の成形品を一度の成形で得られるところに経済的価値がある。この複雑な金型表面を耐熱性重合体で被覆し、且つ強固に密着させるには、耐熱性重合体溶液、及び／又は耐熱性重合体前駆体溶液を塗布し、次いで加熱して耐熱性重合体の断熱層を形成させることが最も好ましい。従って、本発明の耐熱性重合体、あるいは耐熱性重合体の前駆体は溶剤に溶

30 解できることが好ましい。ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液を型壁面に塗布し、次いで加熱キュアを行い型壁面上にポリイミドを形成する方法は良好に使用できる。ポリアミド酸からポリイミドを形成する式を次に示す。

【0089】

【化26】



【0090】断熱層の全厚みは0.01mm~2mmの範囲で適度に選択される。好ましくは、射出成形においては0.05mmから0.5mmである。0.01mm未満の薄い断熱層では効果が少ない。2mmを越える断熱層厚みでは金型内冷却時間が長くなり、経済的観点から好ましくない。本発明では、断熱層表面に薄肉の金属層を被覆した金型が良好に使用できる。本発明に述べる断熱層被覆金型には断熱層を被覆した表面に更に金属層を被覆した金型も含まれる。該金属層に用いられる金属は、一般に金属メッキや金属溶射等に用いられる金属であり、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、鉄、アルミニウム、チタン、錫ーコバルト合金、鉄ニッケル合金等の1種又は2種以上である。金属層は断熱層の表面に被覆され、その厚みは該断熱層の厚みの1/3以下であり、好ましくは1/5以下で、且つ、0.01mm~1mmの範囲から適度に選択される。金属層が厚すぎると成形時の型表面再現性が悪くなる。また、金属層が薄すぎると、金属層をつける目的の一つである型表面の傷つき防止等が達成できなくなる。

【0091】金属層は種々の方法で被覆できるが、メッキにより良好に被覆される。ここに述べるメッキは化学メッキ（無電解メッキ）と電解メッキである。一般には次の工程のいくつかを経てメッキされる。すなわち、まず断熱層に接して化学メッキが行われる。前処理→化学腐食（酸やアルカリによる化学エッチング：表面を適度な凹凸にする）→中和→感受性化処理（合成樹脂表面に還元力のある金属塩を吸着させて活性化を効果あらしめる）→活性化処理（触媒作用を有するパラジウム等の貴金属を樹脂表面に付与）→化学メッキ（化学ニッケルメッキ、化学銅メッキ等）→電解メッキ（電解ニッケルメッキ、電解銅メッキ、電解クロムメッキ等）。

【0092】断熱層とメッキ層の密着力を増大させるため、断熱層の最表面を形成する断熱材に炭酸カルシウ

ム、酸化珪素、酸化チタン、炭酸バリウム、硫酸バリウム等の無機物、各種重合体等の有機物の微粉末を配合し、化学腐食で該粉末を溶出して表面を適度な凹凸にすることは極めて良好に使用できる。本発明に良好に使用できるこれらの金属メッキは断熱層の凹凸表面に密着している。従って、メッキ層と断熱層の界面はメッキ層と断熱層が相互に入り込んだ形状をしている。この場合の本発明に述べる金属層の厚みは金属が50容量%以上を占める部分の厚みを用い、断熱層厚みは断熱材が50容量%を越える部分の厚みを用いることとする。

【0093】図17と図18は断熱層としてポリイミド（以後PIと略称する。）を使用し、各種厚みのPI層被覆金型を使用して、ゴム強化ポリスチレンを射出成形した場合の型表面温度の経時変化を計算した値を示す。PI層が厚い程、樹脂温度が高い程、型表面温度は高く保たれる時間が長い。断熱層被覆金型で型表面再現性を良くするには、樹脂が型表面に接触してから樹脂に射出圧力が十分に加わるまでの間（一般的射出成形では0.1~0.5秒程度の間）、型表面温度が樹脂の軟化温度以上に保たれていることが有効である。

【0094】図19は断熱層被覆金型に更に金属層を被覆して成形した場合の型表面温度の経時変化の計算値を示す。PI層が0.3mm、その表面に各種厚みのNiを被覆した金型でゴム強化ポリスチレンを射出成形した時の型表面温度の経時変化の計算値である。Ni層をつけると型表面温度は一旦低下してから上昇し、次いで低下してゆく。Ni層が厚くなる程型表面温度は一旦大きく低下し、上昇する温度は低くなる。型表面温度が成形する樹脂のガラス転移温度（Tg）以上にある間の（型表面温度-Tg）値の積分値（△H）と成形品光沢度の関係について調べると、積分値（△H）が2秒・℃以上の時に光沢度が良くなる。図18のNi厚み0.05mmの場合の積分値（△H）は斜線で示す面積に相当す

る。

【0095】

【発明の実施の形態】下記の各種物質、金型、成形装置を使用する。

ポリスチレン：スタイロン685（旭化成工業（株）製）、Tg 95°C。

リサイクルしたポリスチレン：スタイロン685成形品のリサイクル品、Tg 95°C。

炭酸ガス含浸ポリスチレン：炭酸ガスを20 (cm³ CO₂ (STP) / cm³ polymer) 含浸させたスタイロン685、Tg 70°C。

PMMA：デルベット80N（旭化成工業（株）製）、Tg 105°C。

リサイクルしたPMMA：デルベット80N成形品のリサイクル品、Tg 105°C。

炭酸ガス含浸PMMA：炭酸ガスを20 (cm³ CO₂ (STP) / cm³ polymer) 含浸させたデルベット80N、Tg 80°C。

ポリカーボネート：ユーピロンGS2010M（三菱エンジニアリングプラスチック（株）製）、Tg 140°C。

リサイクルしたポリカーボネート：ユーピロンGS2010M成形品のリサイクル品、Tg 140°C。

炭酸ガス含浸ポリカーボネート：炭酸ガスを20 (cm³ CO₂ (STP) / cm³ polymer) 含浸させたユーピロンGS2010M、Tg 105°C。

ポリエーテルスルホン：PES E2020P（三井東圧（株）製）。Tg 220°C、引張破断伸度 30%。

エポキシ樹脂：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（AER 260／商品名 旭チバ（株）製）。

潜在性硬化剤：マイクロカプセル化された隔膜破壊型潜在性硬化剤（ノバキュア3088 旭化成工業（株）製、起爆温度 137°C）。

金型：鋼鉄 (S 55 C) 製の射出成形用の金型である。該金型の熱膨張係数は $1.1 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ である。図12及び図13に示す $100 \times 200 \times 3$ mm の型キャビティ10を有する。樹脂流動端部には細孔13があり、その外側には外周型キャビティ12がある。細孔は金型パーティング面に0.3 mm 厚みの隙間を全周につくる。ゲート11は図に示す様に中心から33 mm 片寄った位置にある。型表面は鏡面状であり、表面には硬質クロムメッキを行う。

断熱層：型表面をプライマー処理する。プライマーとしてはCO含量が多いポリイミド前駆体溶液を薄層に塗布し、加熱してポリイミド薄層を形成してプライマーとする。その上に、ポリイミドワニス（トレニース#3000 東レ（株）製 商品名）を塗布し、160°Cで加熱し、次いでこの塗布、加熱を繰り返して0.4 mm の厚みにし、最後に平均粒径が0.1 μm の炭酸カルシウ

ム微粉末を固形分比で11重量%配合して十分に混練したポリイミドワニスの薄層を断熱層の最表面に塗布、160°Cに加熱して0.02 mm 厚みに被覆し、次いで290°Cに加熱して100%イミド化し、最表面に0.02 mm 厚の配合ポリイミド層を有する0.4 mm 厚みのポリイミド層を形成する。該ポリイミド層を研磨して鏡面状にする。ポリイミド層の金型への密着力は1 kg / 10 mm である。

金属層：断熱層表面をクロム酸を含む強酸溶液でエッチング処理を行い、次いで、中和→感受性化処理→活性化処理の順に処理し、次いで次亜塩素ソーダを還元剤とし、35°Cの低温、弱アルカリ状態、低速度で化学ニッケルメッキを行い形成した、燐含量が3~4重量%の1 μm 厚の化学ニッケルメッキを行う。引き続きこの化学ニッケルメッキ上に、次亜塩素ソーダを還元剤とし、60°C、酸性状態で化学ニッケルメッキを行い形成した燐含量が6~7重量%の0.02 mm 厚の化学ニッケルメッキを行う。表面を鏡面状に研磨する。

【0096】

【実施例1】図12及び図13に示す金型に、更に図15に示す金型構造を付加し、型キャビティをあらかじめガス体で予備加压できる金型を使用する。図16に示す射出装置を使用し、第1の合成樹脂として炭酸ガス含浸ポリスチレンを、第2の合成樹脂としてリサイクルしたポリスチレンを使用し、炭酸ガスで7 kg / cm² に予備加压した型キャビティに、第1の合成樹脂、次いで第2の合成樹脂を射出して射出成形品を成形する。第1の合成樹脂は炭酸ガスにより可塑化され、第2の合成樹脂に比較してTgが低く、メルトフローレートも大きい。

第1の合成樹脂が均一に表層を被覆し、内核が第2の合成樹脂からなる本発明が目的とする射出成形品を得る。第1の合成樹脂として炭酸ガスを含浸していないポリスチレンを使用すると第1の合成樹脂の表層の厚みが不均一になる。

【0097】

【実施例2】第1の合成樹脂として炭酸ガス含浸PMMAを、第2の合成樹脂としてリサイクルしたPMMAを使用し、実施例1と同様に射出成形する。実施例1と同様の結果を得る。

【0098】

【実施例3】第1の合成樹脂として炭酸ガス含浸ポリカーボネートを、第2の合成樹脂としてリサイクルしたポリカーボネートを使用し、実施例1と同様に射出成形する。実施例1と同様の結果を得る。

【0099】

【実施例4】図12及び図13に示す金型の型キャビティを構成する型壁面に0.4 mm 厚の断熱層を被覆し、その表面に0.02 mm 厚の金属層を被覆した断熱層被覆金型を使用する。図14に示すノズルを有する射出成形機を使用する。第1の合成樹脂として、エポキシ樹脂

／ポリエーテルスルホン／潜在性硬化剤=4.4／4.4／1.2（重量部比）の割合に、130℃で均一混合した熱硬化性樹脂前駆体を用いる。第2の合成樹脂としてポリカーボネートを用いる。

【0100】130℃で加熱可塑化した第1の合成樹脂前駆体を型キャビティを満たすに不十分な量射出する。第1の合成樹脂前駆体はノズル通過中に起爆温度以上に加熱されて起爆される。次いで280℃の第2の合成樹脂を射出し、図13に示す経過を経て、第1の合成樹脂前駆体の一部が外周型キャビティに押し出されつつ型キャビティを満たす。型キャビティを流動する第1の合成樹脂前駆体には未だ硬化反応はほとんど起こっていないためにその粘度は小さく、第2の合成樹脂の粘度の1/10以下である。一旦起爆された第1の合成樹脂前駆体は成形後時間経過とともに十分に架橋反応が進行して硬化されて表層を形成し、本発明が目的とする均一な第1の合成樹脂の表層と第2の合成樹脂の内核からなる複合型物を得る。

【0101】

【発明の効果】本発明の方法により、均一な表層と均一な内核を有する複合型物が得られる。特に近年要求されているリサイクル樹脂の射出成形に良好に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理を説明する図であり、第1の合成樹脂と第2の合成樹脂の粘度関係の変化によりそれぞれの合成樹脂の型キャビティへの充填状態を説明するものである。

【図2】ポリスチレンへの炭酸ガス溶解量を示す図である。

【図3】ポリスチレンへの窒素ガス溶解量を示す図である。

【図4】ポリスチレンへの炭酸ガス溶解量を示す図である。

【図5】ポリスチレンへの炭酸ガス溶解量を示す図である。

【図6】ポリスチレンへの炭酸ガス溶解により、T_gの低下量を示す図である。

【図7】PMMA/PVF₂系ポリマーアロイへの炭酸ガス溶解量を示す図である。

【図8】PMMA/PVF₂系ポリマーアロイへの炭酸ガス溶解により、T_gの低下量を示す図である。

【図9】ポリカーボネートへの炭酸ガス溶解量を示す図である。

【図10】ポリスルホンへの炭酸ガス溶解量を示す図である。

【図11】各合成樹脂の炭酸ガス溶解によるT_gの低下を示す図である。

【図12】本発明を実施するに適した金型の構造を示し、金型を開いて型キャビティ面を上から見た図であり、図13に示すX-X断面を示す図である。

【図13】図12の金型の型キャビティへ射出する合成樹脂の充填経過を示す説明図である。

【図14】本発明を実施するに適した射出成形機のノズル部の断面を示す図である。

【図15】本発明を実施するに適した金型の構造を示す図である。

【図16】本発明を実施するに適した射出装置の断面を示す図である。

【図17】鋼鉄製の主金型の型表面に0.2mm厚のポリイミドを被覆した金型に、各種の樹脂温度と金型温度で合成樹脂が接触した時の型表面温度の経時変化（計算値）を示すグラフ図である。

【図18】鋼鉄製の主金型の型表面に0.2mm厚のポリイミドを被覆した金型に、各種の成形品厚みと金型温度で合成樹脂が接触した時の型表面温度の経時変化（計算値）を示すグラフ図である。

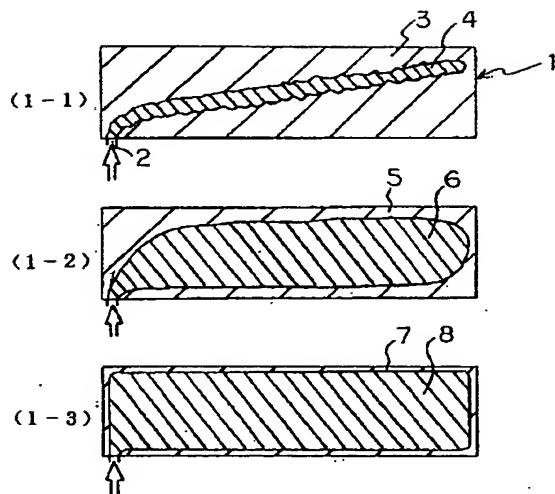
【図19】鋼鉄製の主金型の型表面に0.3mmのポリイミドを被覆し、更にその表面に厚みを種々変化させたニッケル層を被覆した金型に、加熱された合成樹脂が接触した時の型表面（樹脂表面と金型表面の界面）温度の経時変化（計算値）を示すグラフ図である。

【符号の説明】

- 1 平板
- 2 ゲート
- 3 表層を形成する第1の合成樹脂
- 4 内核を形成する第2の合成樹脂
- 5 第1の合成樹脂からなる表層
- 6 第2の合成樹脂からなる内核
- 7 第1の合成樹脂からなる表層
- 8 第2の合成樹脂からなる内核
- 9 金型
- 10 型キャビティ
- 11 ゲート
- 12 外周型キャビティ
- 13 細孔
- 14 第1の合成樹脂、及び／又は第1の合成樹脂前駆体
- 15 第2の合成樹脂
- 16 外周型キャビティに押し出された第1の合成樹脂
- 17 均一な表層
- 18 均一な内核
- 19 ノズル
- 20 内側通路
- 21 外周通路（A）
- 22 外周通路（B）
- 23 型キャビティ
- 24 金型
- 25 隙間
- 26 ガス体用の溝
- 27 Oリング用の溝

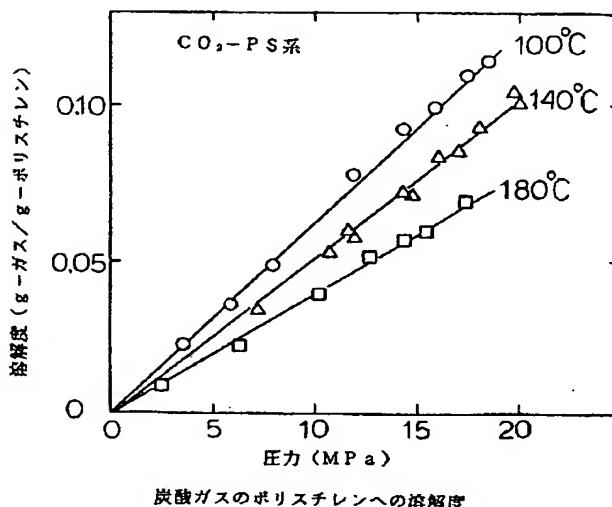
- 28 ○リング
29 通路
30 ガス体源
31 安全弁
32 開閉弁
33 スプルー

【図1】

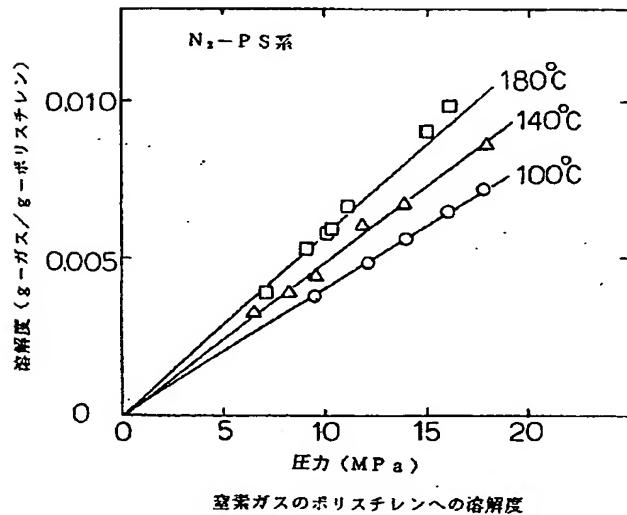


- 34 第1の射出シリンダー
35 第2の射出シリンダー
36 ノズル
37 開閉弁
38 可塑剤源

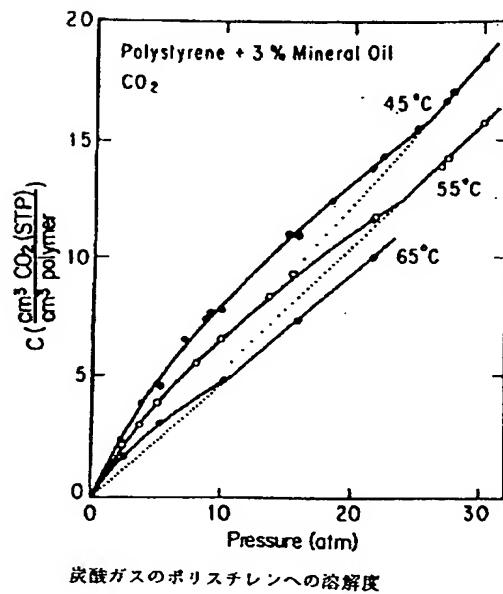
【図2】



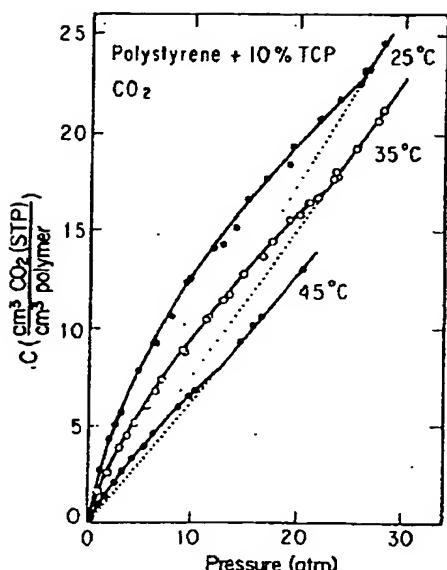
【図3】



【図4】

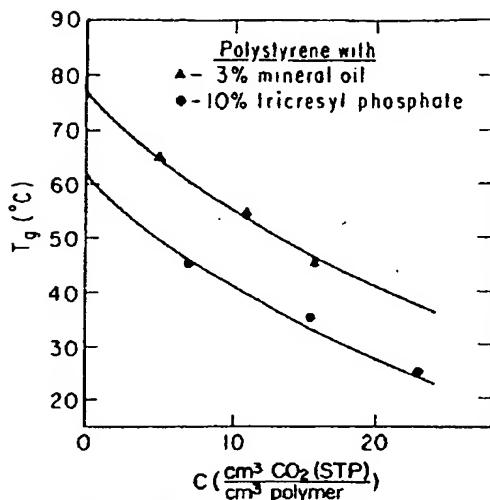


【図5】

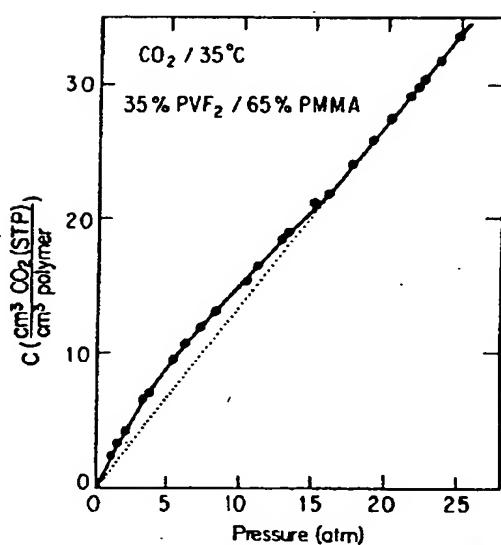


炭酸ガスのポリスチレンへの溶解度

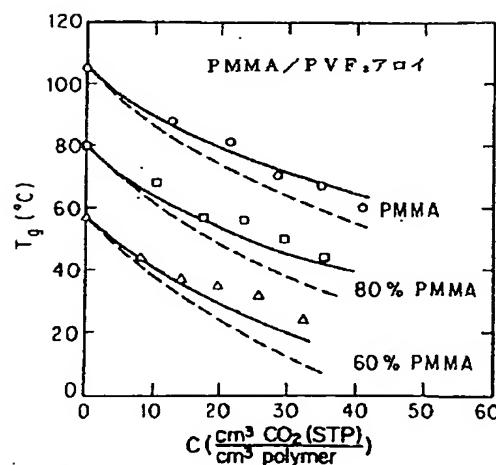
【図6】

炭酸ガス溶解によるポリスチレン T_g の低下

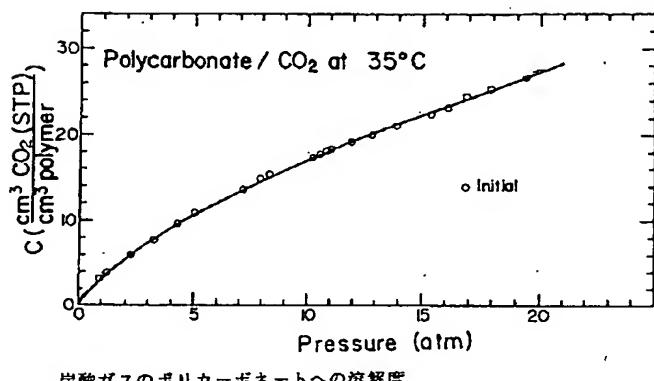
【図7】

炭酸ガスのPMMA/PVF₂アロイへの溶解度

【図8】

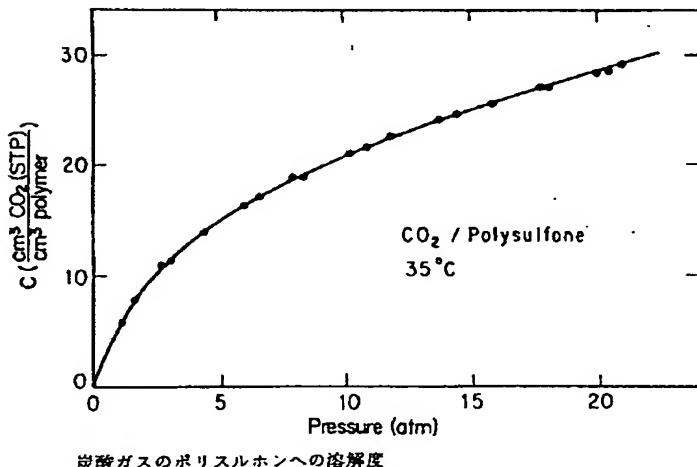
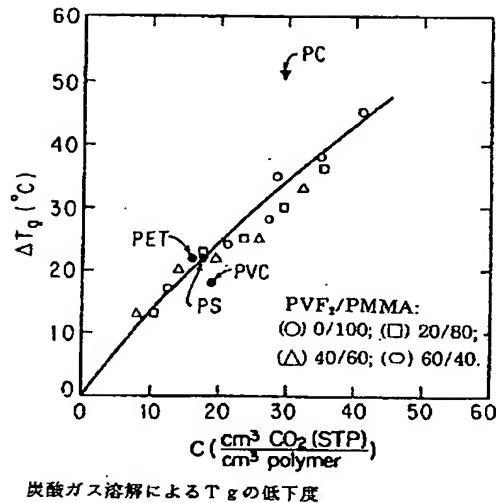
炭酸ガス溶解による T_g の低下

【図9】



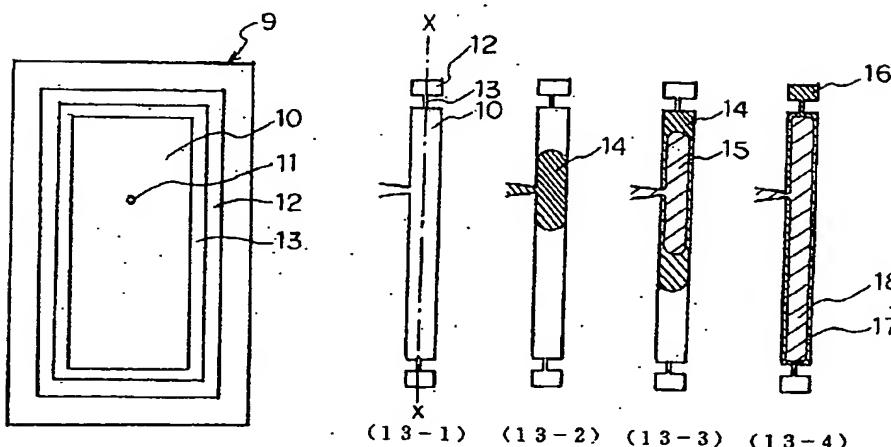
【図10】

【図11】

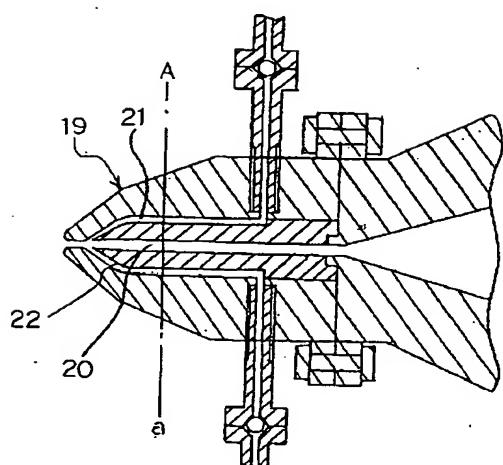


【図12】

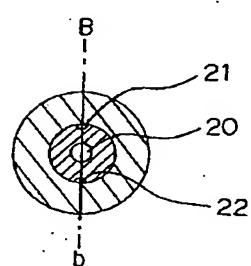
【図13】



【図14】

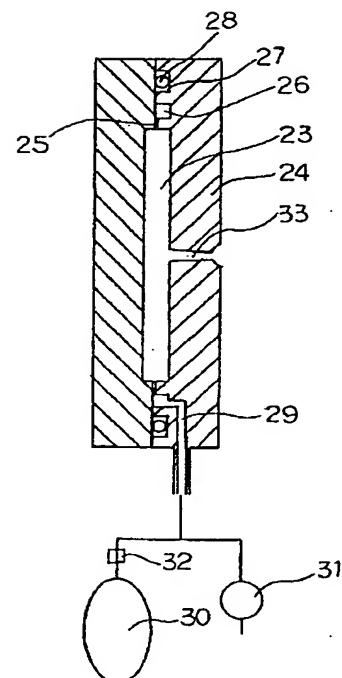


(14-1)

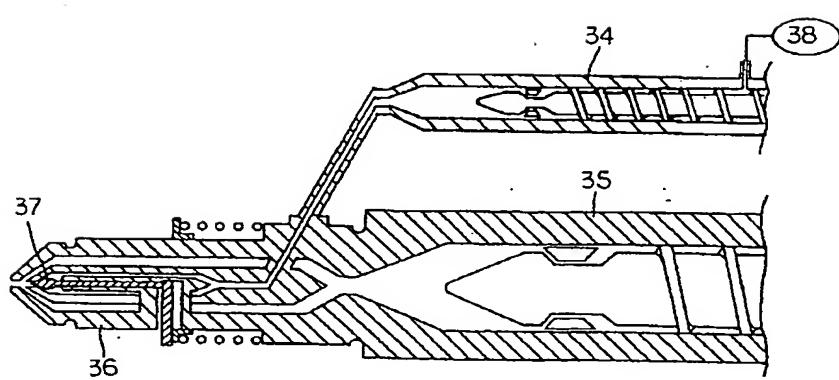


(14-2)

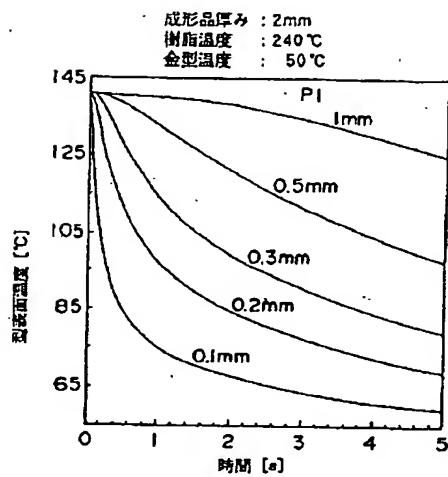
【図15】



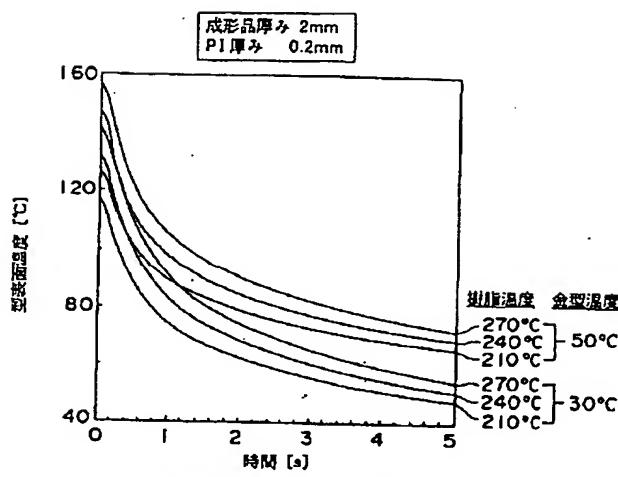
【図16】



【図17】



【図18】



【図19】

